بررسی عوامل موثر بر ساخت و خواص بدنه‌های شیشه اکسی نیتریدی سنتز شده به روش سل-ژل*

سارا احمدی(۱)   بیژن افتخاری یکتا(۲)   حسین سرپولکی(۳)   علیرضا آقایی(٤)

چکیده

قطعات شیشه اکسی‌نیتریدی با ترکیب شیمیایی مختلف در سیستم SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 به روش سل-ژل سنتز شد. پس از خشک شدن ژل‌های سنتز شده به صورت یکپارچه، به منظور ورود نیتروژن به شبکه ژل متخلخل و واکنش با شبکه سازهای موجود، گرمایش آن‌ها در اتمسفر آمونیاک در دما و زمان‌های مختلف انجام شد. بررسی میزان نیتریده شدن توسط آنالیزگر اکسیژن- نیتروژن و طیف سنجی مادون قرمز صورت پذیرفت. به منظور بررسی دمای انتقال به شیشه، دمای نرم شوندگی و ضریب انبساط حرارتی شیشه‌های سنتز شده از آزمون دیلاتومتری و برای بررسی تبلور از پراش پرتو ایکس استفاده شد. همچنین، سختی شیشه‌های سنتز شده با سختی‌سنج ویکرز ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پس از عملیات حرارتی ژل خشک شده در اتمسفر آمونیاک، این ماده با کاتیون‌های شبکه ساز شیشه واکنش داده و وارد ساختار شیشه شده است. از سوی دیگر با افزایش زمان عملیات نیتریده کردن از ۲ به ۱۵ ساعت و همچنین افزایش مقدار اکسید بور و آلومینیوم در ترکیب شیشه، میزان نیتروژن وارد شده در ساختار شیشه اکسی‌نیتریدی تا ۳/۸ درصد وزنی افزایش یافت. نیتریده شدن در دماهایی که ساختار ژل کاملاً متخلخل است بهتر صورت گرفته و ورود نیتروژن به شبکه باعث افزایش دمای نرم شوندگی دیلاتومتری در حدود ۲۵ درجه سانتیگراد، رسیدن عدد سختی به ۱۰/۸۹ گیگاپاسکال و کاهش ضریب انبساط حرارتی آن از $۳/۸۸\times۱۰^{-۶}$ به $۳/۳۹\times۱۰^{-۶}$ در ترکیب بهینه شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نیتروژن همواره در شیشه باقی مانده و وارد فاز مولایت تبلور یافته از شیشه نمی‌شود.

واژه‌های کلیدی سل-ژل، اتمسفر آمونیاک، نیتریده کردن ژل، شیشه اکسی‌نیتریدی.

Effective Parameters in Synthesis and Properties of Monolithic Oxynitride Glasses Prepared by Sol-gel Method

S. Ahmadi   B. Eftekhari Yekta   H. Sarpoolaky   A. Aghaei

Abstract

The monolithic oxynitride glasses in SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3 system were synthesized using sol-gel method. The porous, dried gels were heated in flowing ammonia for different times and varying temperatures. The nitrogen content of the oxynitride glasses was determined using an oxygen-nitrogen analyzer. The chemical bonding state and properties of glasses were investigated by means of Fourier transform infrared spectroscopy, dilatometry, and Vickers hardness methods. The crystallization behavior of glasses was studied with X-ray diffraction. Spectroscopic evidence indicated that nitrogen was chemically dissolved in the glass network. The results showed that the chemical composition of the glass has an effect on the nitridation processes. The nitrogen content of the glasses was increased to 3.8% wt. by increasing the soaking time of nitridation from 2 to 15h. The dilatometric softening point temperature of the glasses was increased approximately 25°C, the micro-hardness value reached 10.89 GPa and thermal expansion coefficient was decreased from 3.88×10^{-6} to 3.39×10^{-6} after the nitridation process at optimal composition. The X-ray diffraction pattern of the glasses confirmed that nitrogen does not enter the crystalline phase.

Keywords Sol-Gel; Ammonia Atmosphere; Nitridation of Gel; Oxynitride Glass.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/٤ و نسخهٔ پایانی آن در ۹۳/۸/۲٤ تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانش آموختهٔ دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران. sara_armin84@yahoo.com

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(٤) استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

DOI: 10.22067/ma.v28i1.34441

مقدمه

شیشه‌های اکسی‌نیتریدی ساختاری مشابه شیشه‌های آلومینوسیلیکاتی دارند با این تفاوت که در آنها اتم‌های نیتروژن جانشین اتم‌های اکسیژن در شبکه شیشه شده‌اند. با جایگزینی اتم‌های نیتروژن با عدد همسایگی سه به‌جای اتم‌های اکسیژن پل‌ساز با عدد همسایگی دو در چهار وجهی‌های SiO_4 پیوندهای عرضی در شبکه شیشه افزایش می‌یابد. پیوند Si-N نسبت به Si-O کووالانت‌تر بوده و مقاومت به خمش بیشتری دارد. در نتیجه با ورود نیتروژن به شیشه و افزایش عدد همسایگی با Si، خواص مکانیکی و پایداری شیمیایی شیشه‌ها بهبود می‌یابد. گزارش شده است که با ورود نیتروژن به شیشه و جانشینی آن با اکسیژن، سختی، چقرمگی شکست، مدول الاستیسیته، دمای انتقال به شیشه (Tg)، گرانروی، مقاومت در برابر تبلور، مقاومت به خوردگی و ضریب شکست افزایش و ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد[1-7]. همچنین شیشه‌های اکسی‌نیتریدی خواص نوری متفاوتی با آنچه در محیط‌های اکسیدی به‌دست می‌آید، نشان می‌دهند و خواص نورتابی متفاوتی از شیشه‌های دوپ شده با لانتانیدهایی مانند یوروپیم (Eu)، سریم (Ce) و یا نیودیمیم (Nd) گزارش شده است[8,9]. استحکام مکانیکی زیاد همراه با پایداری حرارتی قابل قبول و مقاومت شیمیایی بسیار خوب شیشه‌های اکسی‌نیتریدی باعث می‌شود تا این شیشه‌ها کاربردهای دمای بالای بسیاری داشته باشند. الیاف شیشه‌ای اکسی‌نیتریدی برای تهیه کامپوزیت، جلیقه‌های ضدگلوله، نگهداری زباله‌های هسته‌ای و عوامل اتصال در سرامیکهای سازه‌ای و پوشش‌های شیشه‌ای اکسی‌نیتریدی به علت مقاومت گرمایی و شیمیایی بالا برای حفاظت فلزات دیرگداز در محلول‌های اسیدی و بازی، پوشش آنتن رادار هواپیما و اجزای سردکننده موتورهای توربین گازی، به کار می‌روند [4].

روش معمول در تهیه شیشه‌های اکسی‌نیتریدی، ذوب مواد اولیه تحت فشار نیتروژن است که این روش نیاز به دماهای بالاتر از ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد و همگن سازی دارد. تبخیر نیتروژن، تجزیه نیتریدها، احیا اکسیدها و واکنش با بوته از معایب این روش بشمار می‌روند [10-11]. امروزه می‌توان با استفاده از روش سل–ژل و نیتریده کردن ژل به‌دست آمده در اتمسفر آمونیاک، در دمایی بسیار پایین‌تر از آنچه برای ذوب ترکیب مشابه نیاز است شیشه اکسی‌نیتریدی تهیه کرد. این روش برای سیستم‌هایی که نیاز به دماهای بالا برای ذوب دارند یا به علت گرانروی بالای مذاب همگن سازی در آنها مشکل است، بسیار مناسب می‌باشد. به‌ویژه وقتی دمای تبخیر هر یک از اکسیدها با هم متفاوت است استفاده از روش شیمیایی تنها راه جلوگیری از دست رفتن برخی از اجزاست. در این روش یکنواختی ترکیب در حد مولکولی بوده و تهیه شیشه‌هایی با خلوص بالا امکان پذیر است [10]. فرایند سل–ژل بر پایه واکنش شیمیایی بین ذرات کلوئیدی در یک سل و یا گونه‌های پلیمری در یک محلول است که پس از تبدیل آن به ژل، حلال از سیستم خارج می‌شود. ژل متخلخل خشک شده به‌دست آمده پس از زینتر به ماده‌ای آمورف و چگال تبدیل می‌شود [12]. تبدیل ژل متخلخل و بدون نیتروژن به یک شیشه اکسی‌نیتریدی با گرمایش در یک گاز فعال مانند آمونیاک (NH_3) انجام می‌شود. تغییر دمای نیتریده شدن، زمان عملیات حرارتی و فشار آمونیاک برای رسیدن به شرایط بهینه ضروری است [10]. در این پژوهش، شیشه‌های اکسی‌نیتریدی یکپارچه با ترکیب مختلف به روش سل–ژل سنتز و تاثیر عوامل مختلف مانند تغییر ترکیب شیشه، دما و زمان نیتریده شدن بر خواص فیزیکی و مکانیکی مانند ضریب انبساط حرارتی و سختی آن‌ها ارزیابی شد.

فعالیت‌های تجربی

شیشه‌های آلومینوبوروسیلیکاتی با ترکیب مختلف که در جدول (۱) آورده شده است، به روش سل–ژل تهیه شدند. برای تهیه شیشه‌ها از تترااتوکسی‌اورتوسیلان (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$)، آلومینیوم تری بوتوکساید ($Al(OC_4H_9)_3$) و تری‌متیل‌بورات ($B(OCH_3)_3$) به همراه

استات باریم، استات پتاسیم و اکسید روی استفاده شد. خلوص مواد اولیه بالاتر از ۹۹٪ بوده و از شرکت Merck آلمان تأمین شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) شیشه‌های سنتز شده

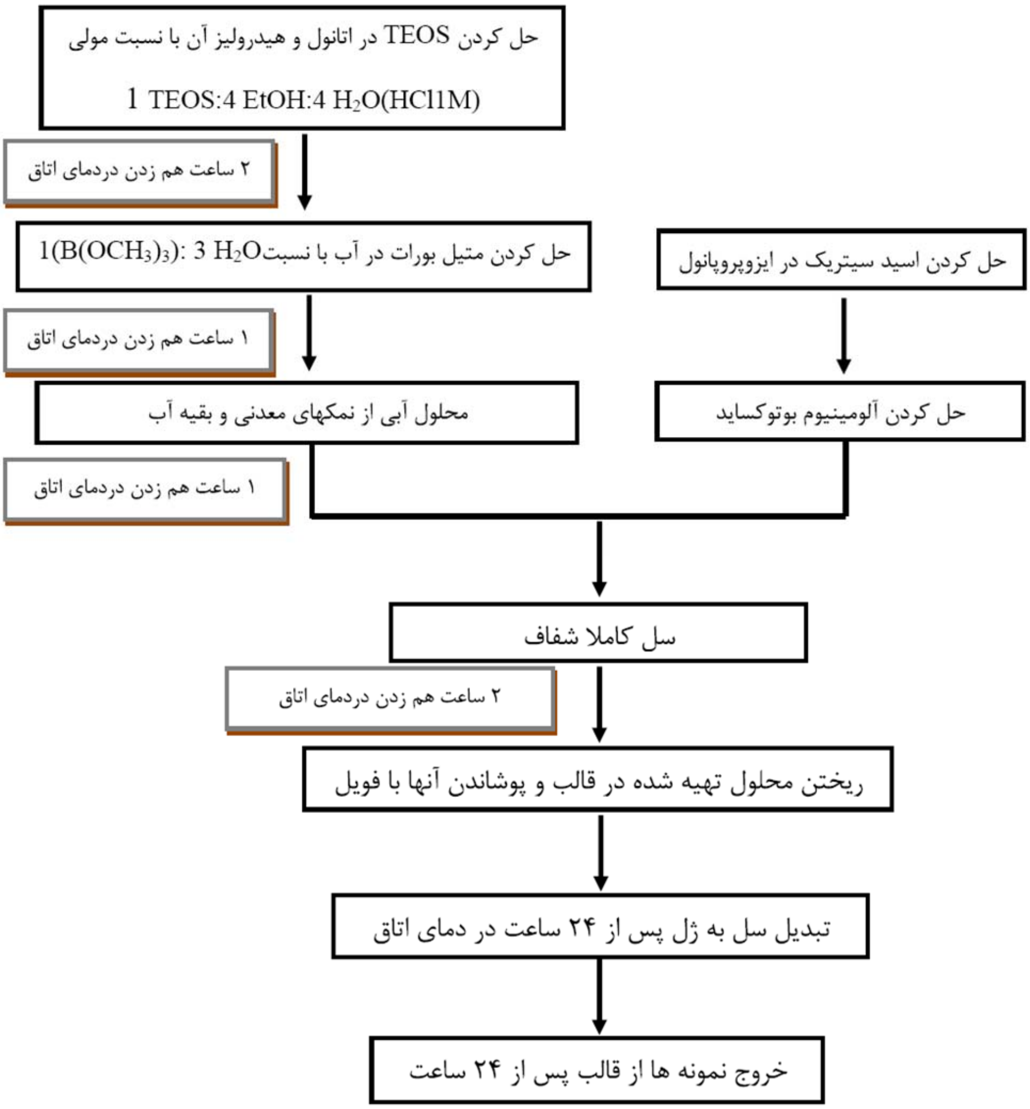
ترکیب شیشه	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	K_2O	BaO	ZnO
GI	٦٦	۷	۱۸	٦	۳	–
GII	٦٦	۱۵	۱۰	٦	۳	–
GIII	٤۸	۳۰	۱۰	۲	–	۱۰

در سیستم‌های چند جزیی جلوگیری از تراکم اجزا به صورت جداگانه بسیار مهم است [12]. از سوی دیگر به دلیل سرعت بالای هیدرولیز و تراکم آلکوکسید آلومینیوم نسبت به سایر اجزا هنگام افزودن آلکوکسید آلومینیوم به محلول TEOS، رسوب تشکیل می‌شود که مقدار آن با افزایش مقدار اکسید آلومینیوم ترکیب بیشتر می‌شود. بنابراین برای حفظ یکنواختی سل، استفاده از عامل کی‌لیت ساز می‌تواند مفید باشد. در این روش جزیی از سیستم را که سرعت هیدرولیز بالاتری دارد توسط یک لیگاند مانند اسید سیتریک کی‌لیت کرده و به این ترتیب از هیدرولیز و تراکم سریع آن جلوگیری می‌کنند. بدین منظور ابتدا اسید سیتریک به نسبت مولی یک به یک با آلومینیوم بوتوکساید در ایزوپروپانول حل شد. سپس مقدار لازم از آلومینیوم بوتوکساید در محلول اسید سیتریک و ایزوپروپانول حل شد. سپس TEOS در اتانول به نسبت مولی یک به چهار حل شده و پس از چند دقیقه هیدرولیز آن با افزودن محلول اسید کلریدریک یک مولار به عنوان کاتالیزور با نسبت مولی یک به چهار آغاز شد. سپس تری‌متیل‌بور به همراه مقدار استوکیومتری آب لازم جهت هیدرولیز آن به محلول TEOS و اتانول اضافه شد. در نهایت محلول‌های دو مولار از استات باریم و استات پتاسیم و نیترات روی که با حل کردن اکسید روی در اسیدنیتریک تهیه شده بود، به آن اضافه شدند. به طوری که مقدار آب محلول نهایی محلول، دو تا سه برابر مقدار آب استوکیومتری لازم جهت هیدرولیز کامل آلکوکسیدهای فلزی شد. در نهایت محلول اسید سیتریک، ایزوپروپانول و آلومینیوم بوتوکساید به محلول فوق افزوده شد. سرانجام پس از ۲ ساعت هم خوردن محلول و اطمینان از یکنواختی کامل آن، محلول در قالب ریخته شده و روی آن کاملاً پوشیده شد. نمونه‌های تهیه شده بعد از ۲٤ ساعت به ژل تبدیل و سپس از قالب خارج شدند. روند انجام کار به صورت طرح‌واره در شکل (۱) آمده است.

ژل‌های تهیه شده به مدت ۱۰ روز در دمای اتاق در محلول مادر که شامل آب، اتانول، ایزوپروپانول و نمکهای معدنی با نسبت استفاده شده در ترکیب اولیه ژل است، پیرسازی شده و سپس جهت تعویض حلال در محلول هگزان قرار گرفتند. پس از در دمای اتاق به صورت آهسته خشک شدند. نیتریده کردن ژل‌های تهیه شده با عملیات حرارتی ژلهای خشک شده در کوره تیوبی انجام شد.

به این ترتیب که ابتدا نمونه‌ها تحت اتمسفر نیتروژن تا رسیدن به دمای مورد نظر (دمای نیتریده کردن) و با سرعت گرمایش ۱ درجه بر دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. سپس در اتمسفر آمونیاک با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه به مدت ۲، ۵ و ۱۵ ساعت در دماهای ٤۵۰، ٦۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد نیتریده شده و در ادامه زینتر آن‌ها در دمای مورد نظر در اتمسفر نیتروژن انجام شد. اتمسفر آمونیاک با استفاده از کپسول آمونیاک و اتمسفر نیتروژن توسط ژنراتور نیتروژن با جریان گاز ۹۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تأمین شد. با پایان عملیات حرارتی، نمونه‌ها تا رسیدن به دمای محیط تحت جریان گاز نیتروژن خنک شدند. به‌منظور بررسی رفتار زینتر، چگالی بدنه‌های شیشه‌ای سنتز شده پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت، به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. بررسی رفتار تبلور شیشه‌های سنتز شده توسط دستگاه اشعه ایکس مدل D-500 با پرتو $Cu_{K\alpha}$ به طول موج ۰/۱۵٤۲ نانومتر در محدوده ۵ تا ۸۰ درجه و بررسی ساختار و

تغییرات در گروه‌های موجود در نمونه پس از نیتریده شدن به کمک طیف سنجی مادون قرمز مدل Perkinelmer و در محدوده عدد موج ٤٠٠ تا ٤٠٠٠ بر سانتیمتر (cm^{-1}) استفاده شد. اندازه‌گیری سختی شیشه‌ها توسط سختی سنج ویکرز با نیروی ۱۰۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه انجام پذیرفت. برای بررسی دمای انتقال به شیشه (Tg) و دمای نرم شوندگی شیشه‌های سنتز شده از آزمون دیلاتومتری استفاده شد. به این صورت که از پودر شیشه عملیات حرارتی شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در ابعاد ۵×۵×۵ سانتیمتر پرس شده و پس از زینتر دوباره در آن دما بررسی دیلاتومتری توسط دستگاه دیلاتومتر مدل Netzsch Dil402EP و با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. جهت اندازه-گیری میزان دقیق نیتروژن وارد شده به ساختار شیشه از دستگاه آنالیز کننده اکسیژن–نیتروژن (LECO TCH-600) استفاده شد. در این روش احتراق نمونه در دمای ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌پذیرد.



شکل ۱ طرح‌واره فراوری شیشه‌ها به روش سل–ژل

جدول ۲ دما و زمان نیتریده کردن **شیشه‌های** سنتز شده و مقدار نیتروژن (درصد وزنی) آن‌ها

ترکیب شیشه	دما و زمان نیتریده شدن	دما و زمان زینتر	مقدار نیتروژن (wt%)
GI	-	۷۵۰°C–۲h	۰
GI	٦۰۰°C–۲h	۷۵۰°C–۲h	۰/۱۸
GI	۷۵۰°C–۲h	-	۰/۰۵
GI	۷۵۰°C–۵h	-	۰/٦۷
GI	۷۵۰°C–۱۵h	-	۲/۰۸
GI	۷۵۰°C–۱۵h	۹۵۰°C–۲h	۱/۰۰
GII	٦۰۰°C–۲h	۷۵۰°C–۲h	۰/۲۸
GII	۷۵۰°C–۲h	–	۰/۰۲
GIII	٤۵۰°C–۲h	۷۵۰°C–۲h	۰/۵
GIII	٦۰۰°C–۲h	۷۵۰°C–۲h	۲/۹
GIII	۷۵۰°C–۲h	-	۰/۱۱۳
GIII	٦۰۰°C–۱۵h	۷۵۰°C–۲h	۳/۸
GIII	٦۰۰°C–۱۵h	۹۵۰°C–٦h	۲/٦٤

نتایج و بحث

در جدول (۲) نتایج به دست آمده از اندازه گیری مقدار نیتروژن شیشه‌ها پس از عملیات حرارتی آنها در اتمسفر آمونیاک در دماها و زمان‌های مختلف خلاصه شده است.

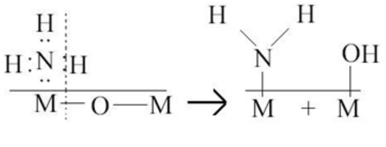
با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که با افزایش زمان نیتریده کردن در هر سه ترکیب شیشه، مقدار نیتروژن افزایش می‌یابد. همچنین نیتریده شدن در دمایی که ساختار ژل کاملاً متخلخل است یعنی قبل از بسته شدن حفرات، بهتر صورت گرفته و مقدار نیتروژن نیز بیشتر است. علاوه بر این، با توجه به جدول می‌توان فهمید که مقدار نیتروژن به ترکیب شیشه هم بستگی دارد و در یک دما و زمان ثابت نیتریده شدن، مقدار نیتروژن موجود در ساختار، در شیشه‌های سنتز شده مقادیر متفاوتی را نشان می‌دهد.

آمونیاک می‌تواند بر سطح ژل خشک شده جذب شود و با افزایش دما به صورت زیر با آن واکنش کند [10].

1) $M—OH + NH_3 \rightarrow M— NH_2 + H_2O$

2) $M—OR + NH_3 \rightarrow M— NH_2 + ROH$

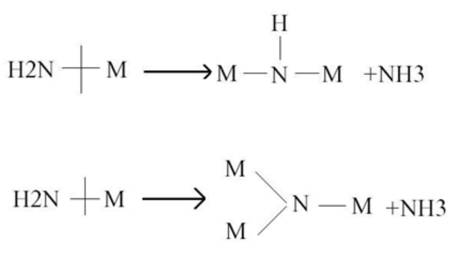
در این دو واکنش، OH گروه هیدروکسیل و OR نشان‌دهنده گروه آلکوکسیل می‌باشد. در واقع این دو واکنش که همراه با خروج آب و الکل از سیستم هستند باعث حل شدن شیمیایی نیترید (N در عدد همسایگی سه با M) می‌شوند. امّا در سیستم‌هایی که شامل اسیدهای لوئیس قوی مانند آلومینیوم و بور هستند، آمونیاک می‌تواند تجزیه شده و به صورت شیمیایی جذب شود (جذب لوئیس اسید). شکل (۲) این سازوکار را نشان می‌دهد.



شکل ۲ جذب شیمیایی آمونیاک بر فلز M

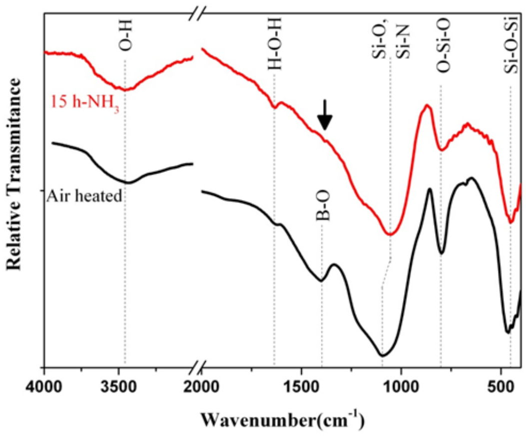
جذب لوئیس اسید برای SiO_2 و یا اجزای سیلیکاتی شیشه انتظار نمی‌رود، مگر اینکه دما در حدی باشد تا پل سیلوکسان نامتقارنی ایجاد شود که به‌دلیل کمبود الکترون مکان بسیار فعالی برای جذب لوئیس است. گزارش شده که نیتریده شدن اکسید بور با سازوکار جذب لوئیس اسید انجام می‌شود. زیرا گروه-های هیدروکسیل در شیشه‌های بوراتی پیوند بسیار محکمی با بور دارند و احتمال کمی دارد که طبق واکنش (۱) با آمونیاک واکنش کنند. بنابراین به‌نظر می-رسد نیتریده شدن تحت تاثیر جذب لوئیس اتم‌های فلزی است. به عبارت دیگر جذب شیمیایی آمونیاک تجزیه شده توسط بور و آلومینیوم عامل نیتریده شدن اصلی است [10]. بنابراین بیشتر بودن مقدار نیتروژن در ترکیب شیشه GIII را می‌توان به بالاتر بودن میزان بور و آلومینیوم موجود در ترکیب نسبت داد.

همچنین مشاهده شد که با افزایش دمای زینتر در هر یک از شیشه‌های GI و GIII مقدار نیتروژن کاهش می‌یابد. علت این امر می‌تواند فرایند پلیمره شدن که همراه با بسته شدن حفره‌ها است، باشد. این مرحله را می‌توان به صورت شکل (۳) نشان داد:



شکل ۳ افزایش عدد همسایگی نیتروژن با فلز M در اثر فرایند پلیمره شدن

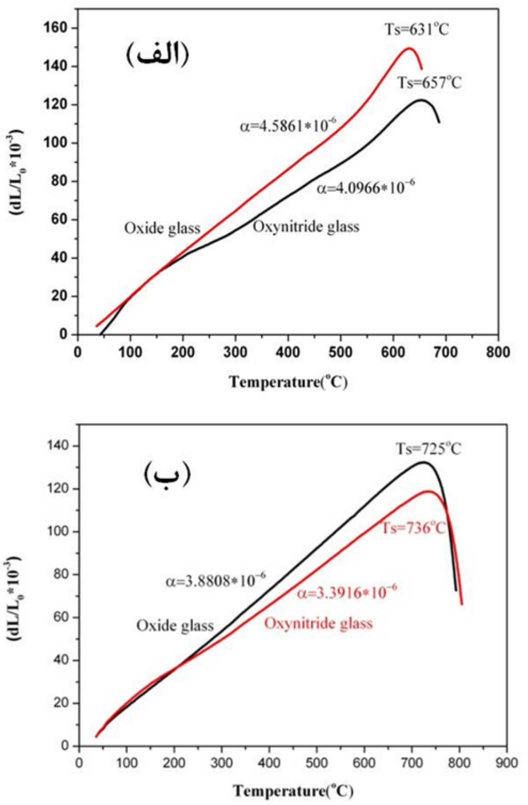
اگر فرض شود که آمونیاک در ابتدا با یک کاتیون شبکه ساز پیوند یابد (عدد همسایگی نیتروژن با اتم فلز یک باشد)، انتظار می‌رود در طی زینتر شدن که نیتروژن در همسایگی سه با فلز M قرار می‌گیرد، مقدار نیتروژن به یک سوم مقدار اولیه تبدیل شود. البته گزارش شده است که کاهش نیتروژن ضریب دو دارد. به این معنی که برخی گروه‌های آمین در شیشه نهایی باقی می‌ماند [10]. درستی سازوکار ذکر شده برای نیتریده شدن و نتایج به‌دست آمده را می‌توان با FTIR بررسی کرد. در شکل ٤ طیف مادون قرمز شیشه GI پس از عملیات حرارتی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در هوا و در جریان آمونیاک به مدت ۱۵ ساعت مقایسه شده است. تفاوت عمده در کاهش شدت باند کششی B-O در ۱٤۰۵ بر سانتیمتر و ظاهر شدن باند جدید در ۱۵۱۰ بر سانتیمتر می‌باشد. این پیک به ارتعاشات کششی B-N نسبت داده می‌شود که از موقعیت معمول خود در ۱۳۷۰ بر سانتیمتر در نیترید بور به انرژی‌های بالاتر به علت حضور اکسیژن الکترونگاتیوتر منتقل شده است. پهن شدگی در پیک Si-O در ۱۰۸۸ بر سانتیمتر همراه با انتقال به سمت انرژی کمتر و کاهش در شدت نوارهای مربوط به O-Si-O و Si-O-Si در ۷۹۸ و ٤٦٦ بر سانتیمتر نیز مشاهده می‌شود. این پهن شدگی و شیفت در حدود ۵ بر سانتیمتر می‌تواند در اثر ورود نیتروژن به شبکه و حضور پیوندهای Si-N ایجاد شده باشد[10,13-16].



شکل ٤ طیف مادون قرمز از شیشه GI پس از عملیات حرارتی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد در هوا و در جریان آمونیاک به مدت ۱۵ ساعت

تغییرات سختی، دمای نرم شوندگی دیلاتومتری و ضریب انبساط حرارتی شیشه‌های GI و GIII در اثر گرمایش در اتمسفر آمونیاک و سپس زینتر نهایی در اتمسفر نیتروژن در جدول (۳) نشان داده شده است. همچنین مقایسه بین ضریب انبساط حرارتی و دمای نرم شوندگی شیشه‌های GI و GIII در دو حالت اکسیدی و نیتریدی در شکل (۵) آورده شده است.

با توجه به جدول (۳) و شکل (۵) مشاهده می‌شود که با ورود نیتروژن به هریک از ترکیب‌های GI و GIII دمای نرم شوندگی دیلاتومتری افزایش و در مقابل ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد. همانطور که پیش‌تر نیز بیان شد، اکسیژن در شبکه شیشه حداکثر می‌تواند با دو اتم سیلیسیوم پیوند یابد. در حالی‌که نیتروژن می‌تواند با سه اتم سیلیسیوم تشکیل پیوند دهد. به عبارت دیگر با جایگزینی اتم‌های نیتروژن با عدد همسایگی سه به‌جای اتم‌های اکسیژن پل ساز با عدد همسایگی دو در چهاروجهی‌های SiO_4 پیوندهای عرضی در شبکه شیشه افزایش می‌یابد که در شکل (٦) به صورت شماتیک نشان داده شده است[2].

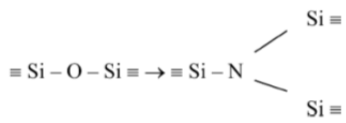


شکل ۵ ضریب انبساط حرارتی و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری شیشه‌های اکسیدی و اکسی نیتریدی سنتز شده الف) GI و ب) GIII

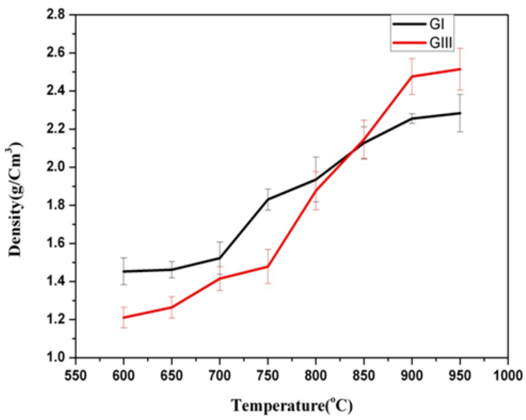
جدول ۳ سختی، ضریب انبساط حرارتی و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری شیشه‌های سنتز شده

ترکیب شیشه	دما، زمان و اتمسفر زینتر	میکرو سختی (GPa)	ضریب انبساط حرارتی ($\times ۱۰^{-٦}$)	دمای نرم شوندگی (°C)
شیشه GI	950°C-2h-air	٦/٥±۰/۰۱	٤/٥٨٦١	٦٣١
شیشه GI	750°C-15h-NH_3 950°C-2h-N2	۸±۰/۰۳	٤/۰۹٦٦	٦٥۷
شیشه GIII	750°C-2h-air	٤±۰/۰۲	۳/۸۸	۷۲٥
شیشه GIII	600°C-15h-NH_3 750°C-2h-N_2	٤/٥±۰/۰۳	۳/۳۹	۷۳٦
شیشه سرامیک GIII	950°C-6h-air	۹/۷±۰/۰۱	–	–
شیشه سرامیک GIII	600°C-15h-NH_3 950°C-6h-N_2	۱۰/۸±۰/۰٤	–	–

بنابراین افزایش دمای نرم شوندگی و میکروسختی و کاهش ضریب انبساط حرارتی شیشه‌های سنتز شده به ورود نیتروژن به شبکه و افزایش عدد همسایگی Si نسبت داده می‌شود. با توجه به نتایج جدول (۳)، با ورود ۳/۸ درصد وزنی نیتروژن به ساختار شیشه GIII در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد ضریب انبساط حرارتی و دمای نرم شوندگی تغییر قابل توجهی می‌کند اما تغییرات ایجاد شده در سختی شیشه محسوس نیست. از آنجایی‌که سختی شیشه‌ها به شدت به میزان تخلخل نمونه بستگی دارد، در شکل (۷) تغییرات ایجاد شده در دانسیته شیشه‌های سنتز شده در حین عملیات حرارتی در هوا نشان داده شده است. مقدار دانسیته واقعی (دانسیته پودر) برای شیشه GI و GIII به ترتیب برابر با ۲/۲±۰/۰۰۳۲ و ۲/٦±۰/۰۰۱۵ گرم بر سانتیمتر مکعب به دست آمد.



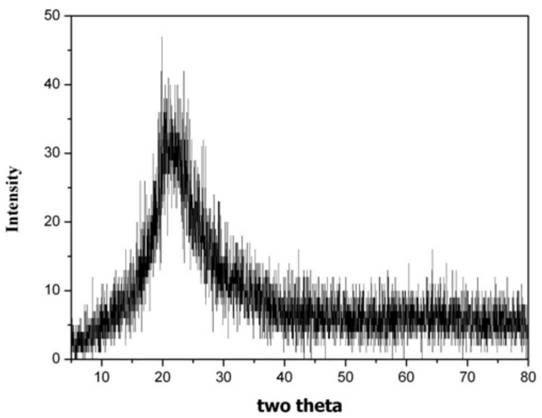
شکل ٦ افزایش پیوندهای عرضی در شبکه شیشه با ورود نیتروژن



شکل ۷ دانسیته شیشه‌های GI و GIII در دماهای مختلف

با توجه به شکل (۷) می‌توان دریافت که شیشه GIII در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به میزان تقریبا ٪۵۷ زینتر شده است. بنابراین علت پایین بودن عدد سختی شیشه GIII در این دما، به علت کامل نشدن فرایند زینتر و وجود ساختار متخلخل در این دما می‌باشد. سختی این شیشه با افزایش دمای زینتر افزایش چشم‌گیری یافته است. همچنین وجود ۲/٦٤ درصد وزنی نیتروژن در ساختار شیشه سرامیک GIII جدول (۲) باعث افزایش میکروسختی از ۹/۷٦ به ۱۰/۸۹ گیگاپاسکال شده است.

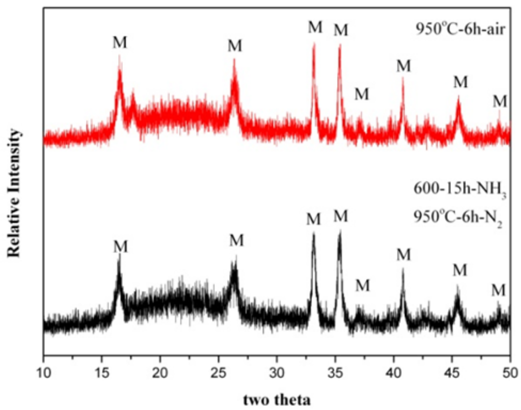
با عملیات حرارتی شیشه GI تا دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد هیچ گونه تبلوری مشاهده نشد. در شکل (۸) طیف پراش پرتو ایکس این شیشه نشان داده شده است.



شکل ۸ طیف پراش پرتو ایکس شیشه GI پس از زینتر در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا.

در مقابل، افزایش دمای عملیات حرارتی منجر به تبلور فاز مولایت در شیشه GIII می‌شود. در شکل (۹) طیف پراش پرتو ایکس شیشه سرامیک اکسیدی GIII که در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ٦ ساعت در اتمسفر هوا زینتر و متبلور شده و شیشه اکسی‌نیتریدی GIII که در دمای ٦۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت در اتمسفر آمونیاک نیتریده و پس از آن در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ٦ ساعت برای تبلور و زینتر در اتمسفر نیتروژن تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، نشان داده شده است. با بررسی این شکل می‌توان نتیجه گرفت که با ورود نیتروژن، پیک مربوط به فاز مولایت جابه‌جا نمی‌شود. به عبارت دیگر نیتروژن وارد ساختار مولایت نمی‌شود. پس از جدایش فازی، شیشه اکسی‌نیتریدی موجود به دو شیشه غنی از

Al_2O_3 که به شکل قطره‌ای در زمینه پراکنده است و غنی از SiO_2 که زمینه به‌هم پیوسته را تشکیل می‌دهد جدایش می‌یابد. سپس با ادامه عملیات حرارتی و در دماهای بالاتر فاز شیشه‌ای غنی از آلومینیم به صورت مولایت متبلور می‌شود. با توجه به عدم جابه‌جایی الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به مولایت، به‌نظر می‌رسد که نیتروژن در شبکه بلورین مولایت وارد نشده و در فاز شیشه‌ای به جای مانده از تبلور باقی می‌ماند.



شکل ۹ طیف پراش اشعه ایکس از شیشه سرامیک اکسیدی و اکسی‌نیتریدی GIII در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد. M: مولایت

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش سل- ژل قطعات شیشه‌های چند جزئی اکسی نیتریدی در دمای کمتر از دمای ذوب تهیه شد. نیتریده کردن ژل‌های تهیه شده به صورت حجمی در دماها و زمان‌های مختلف نشان داد که در هر ترکیب با افزایش زمان گرمایش در آمونیاک مقدار نیتروژن افزایش می‌یابد. همچنین وجود ساختار متخلخل برای نیتریده شدن بهتر ژل و افزایش مقدار نیتروژن موجود در ساختار شیشه ضروری می‌باشد. در دما و زمان ثابت نیتریده کردن، مقدار نیتروژن وارد شده با افزایش مقدار بور و آلومینیوم ترکیب شیشه بیشتر می‌شود. نتایج طیف مادون قرمز ورود نیتروژن در شبکه شیشه را تأیید می‌کند. با ورود نیتروژن به شبکه، سختی و دمای نرم شوندگی شیشه افزایش و ضریب انبساط حرارتی آن کاهش می‌یابد. در هنگام تبلور شیشه اکسی نیتریدی، نیتروژن در شیشه به‌جای مانده از تبلور حضور یافته و وارد فاز تبلور یافته مولایت نمی‌شود.

مراجع

1. Becher P.F., Hampshire S., Pomeroy M.J., Hoffman M., Lance M., “An over view of the structure and properties of silicon based oxynitride glasses”, *International Journal of glass science*, Vol. 2, No. 1, pp. 63-83, (2011).
2. Hampshire S., “Oxynitride glasses, their properties and crystallization”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 316, pp. 64-73, (2003).
3. Pomeroy M.J., Hampshire S., “SiAlON glasses: Effects of nitrogen on structure and properties”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116, No. 6, pp. 755-761, (2008).
4. Sakka S., “Structure, properties and application of oxynitride glasses” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 181, pp. 215-224, (1995).
5. Hampshire S., “Oxynitride glasses”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1475-1483, (2008).
6. Lofaj F., Satet R., Hoffman M.J., Lopez A., “Thermal expansion and glass transition temperature of the rare earth doped oxynitride glasses”, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 3377-3385, (2004).

7. Sherafat A., Grins J., Esmaeilzadeh S., “Properties of high nitrogen content mixed alkali earth oxynitride glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 1259-1263, (2209)
8. Graaf D., Hintzen H.T., Hampshire S., With G., “Long wavelength Eu^{2+} emission in Eu-doped Y–Si–Al–O–N glasses”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1093-1097, (2003).
9. Graaf D., Hintzen H.T., With G., “The influence of the composition on the luminescence of Ce(III)–Ln–Si–Al–O–N glasses (Ln=Sc, Y, La, Gd)”, *Journal of Luminescence*, Vol. 104, pp. 131-136, (2003).
10. Brinker C.J., Haaland D.M., “Oxynitride glass formation from gel”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 66, No.11, pp. 758-764, (1983).
11. Brinker C.J., “formation of oxynitride glasses by ammonolysis of gels”, *Journal of American Ceramic Society*, C-4, (1982).
12. James P.F., “High performance glasses”, Chapman and Hall, pp.21-62, (1991).
13. Sekine M., Katayama S., “Preparation of silicon oxynitride glass fibers by ammonolysis of silica gels”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.134, pp. 199-207, (1991).
14. Szaniawska K., Gładkowski M., Wicikowski L., Murawski L., “Nitridation of SiO_2–B_2O_3 aerogels”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 4481–4483, (2008).
15. Szaniawska K., Murawski Z., Pastuszak R., Walewski M., Fantozzi G., “Nitridation and densification of SiO_2 aerogels”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 286, pp. 58-63, (2001).
16. Bachar A., Mercier C., Tricoteaux A., Leriche A., Follet C., Saadi M., Hampshire S., “Effects of addition of nitrogen on bioglass properties and structure”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358, pp. 693–701, (2012).